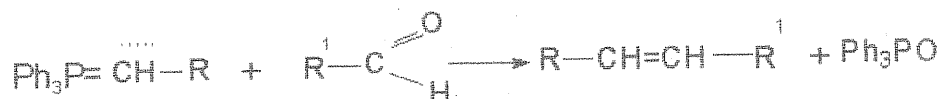


Левицька М., Дубовик Т., Листван В.М.

Житомирський державний педагогічний інститут

## Реакції алкіліденфосфоранів з електрофільними реагентами

Алкіліденфосфорани (іліди фосфору) - сполуки зі зв'язком  $P=C$ , для яких характерна поляризація зв'язку з переміщенням електронної пари на атом Карбону (ілідний атом C):  $P=C \leftrightarrow P^+-C^-$ , завдяки чому вони схильні до реакцій з електрофільними реагентами. Власне, сполуки цього класу стали широко відомими після того, як Г. Віттіг (пізніше Нобелівський лауреат) доказав їх здатність реагувати з альдегідами з утворенням ненасичених сполук. Практичне значення мають алкіліденфосфорани на основі трифенілфосфіну  $Ph_3P$ .



Реакція Віттіга знайшла широке застосування в органічному синтезі для добування складних органічних сполук з подвійним зв'язком  $C=C$ , особливо в синтезі природних сполук і їх синтетичних аналогів.

Пізніше була виявлена здатність фосфорілідів реагувати з іншими електрофільними агентами, зокрема, хлорангідридами карбонових кислот. Ці реакції вивчалися іншим німецьким вченим Бестманом (1), а також рядом інших дослідників (2). Було встановлено, що ці реакції можуть іти в різних напрямках в залежності від природи як фосфорану, так і ацилюючого засобу і нерідко призводять до утворення цікавих продуктів. В ході досліджень виявляються нові напрямки і можливості, що спонукає до подальших досліджень в цій області.

В даній роботі ми вивчали реакції стабілізованих алкіліденфосфоранів, що містять при ілідному атомі C карбонільну (кетонну), естерову або амідну групу, з деякими ацилгалогенідами. Зокрема, хлорангідрид 3-кумаринкарбонової кислоти взаємодіє з

творюється в новий С-ацильований ілід 3

$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \quad + \quad \text{2-naphthyl-1-carbonyl chloride} \quad + \quad \text{Et}_3\text{N} \longrightarrow$$

1 2 3

$$\longrightarrow \text{2-naphthyl-1-(4-ethoxyphenyl)-1-phenylphosphonium-1-ylidene-2-one} + \text{Et}_3\text{N HCl}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{NEt}_2 \\
 \text{4}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 2 \\
 (\text{---HCl})
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_4\text{---C}(=\text{O})\text{---C}(=\text{PPh}_3)\text{CONEt}_2 \\
 \text{5}
 \end{array}$$

Проведення подібних реакцій у двофазній системі дає естери енолів [5].

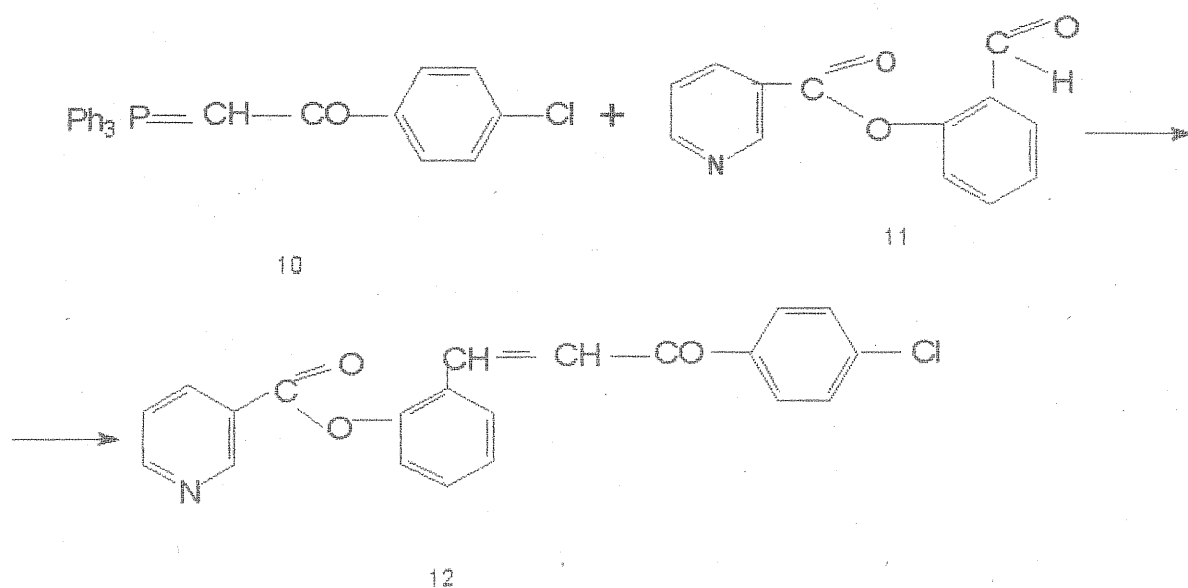
$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}}-\text{R} + \text{Ph}-\text{O}-\overset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} \longrightarrow \text{Cl}^- \text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}=\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}}-\text{R}$$

6, R=CH<sub>3</sub>      7, R=Ph      R=CH<sub>3</sub> (8), Ph (9)

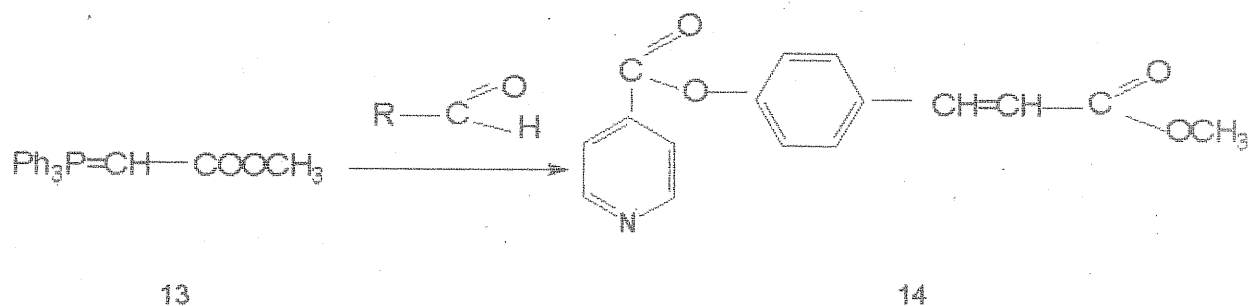
Одержані О-ацильовані трифенілфосфонієві солі є енолкарбонатами і цю реакцію можна розглядати як шлях до їх добування, оскільки естери енолів взагалі не є легкодоступними речовинами, а тим більше енолкарбонати.

Разом з тим, фосфорани, що містять естерові групи, наприклад 1, реагують з фенілхлорформіатом за схемою С-ацилювання без переносу реакційного центру на атом О.

Нами теж були проведені реакції стабілізованих алкіденфосфоранів з деякими альдегідами (електрофільні реагенти). Були використані синтезовані нами альдегіди, що містять піридинові цикли, а саме похідні нікотинової та ізонікотинової кислот. Так, фосфоран 10 при нагріванні вступає в нормальну реакцію Віттіга з альдегідом 11 і дає продукт 12, що є одночасно естером нікотинової кислоти і  $\alpha, \beta$ -ненасиченим ароматичним кетоном (заміщеним халконом).



А взаємодія 4-формілфенілестеру ізонікотинової кислоти з фосфораном 13 призводить до утворення сполуки 14 - біс-естеру заміщеної коричної та ізонікотинової кислот



Отже, алкіліденфосфорани, що містять естерові і амідні групи, реагують з хлорангідридом кумаринкарбонової кислоти і фенілхлорформіатом за схемою С-ацилювання. Одержані нові стабільні алкіліденфосфорани. З кетонфосфоранами фенілхлорформіат дає продукти О-ацилювання – енолкарбонати. З допомогою реакції Віттіга добуті нові ускладнені естери нікотинової та ізонікотинової кислот, від яких можна очікувати значної фізіологічної активності.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Bestmann H.J., Zimmermann R. // Carbon-Carbon Bond Form .1979. Vol .1. P 353.
2. Колудяжний О.И. Химия илидов фосфора. Киев : Наукова думка, 1994 . С.75.
3. Gough S., Trippett S.// J.Chem.Soc.- 1962.-P.2333-2335.
4. Домбровский А.В., Листван В.Н., Григоренко А.А., Шевчук М.И.// ЖОХ –1966. –Т.36. - Вып. 8.- С.1421 – 1424.
5. Листван В.Н., Стасюк А.П., Корнилов М.Ю., Комаров И.В. //ЖОрХ – 1991. - Т.27. - Вып. 11. - С.2441 – 2445.